

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

APPLICANT: JU-KIL LEE, ET AL.)
)
FOR: ACRYL-MODIFIED POLYESTER RESIN)
COMPOSITION AND METHOD OF PREPARING)
THE SAME)

CLAIM FOR PRIORITY

Mail Stop Patent Application
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Commissioner:

Enclosed herewith is a certified copy of Korean Patent Application No. 2002-0087024 filed on December 30, 2002. The enclosed Application is directed to the invention disclosed and claimed in the above-identified application.

Applicants hereby claim the benefit of the filing date of December 30, 2002, of the Korean Patent Application No. 2002-0087024, under provisions of 35 U.S.C. 119 and the International Convention for the protection of Industrial Property.

Respectfully submitted,

CANTOR COLBURN LLP

By: 

David A. Fox
Registration No. 38,807
Cantor Colburn LLP
55 Griffin Road South
Bloomfield, CT 06002
Telephone: (860) 286-2929
Fax: (860) 286-0115
PTO Customer No. 23413

Date: December 30, 2003



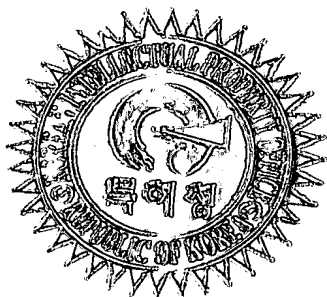
별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원번호 : 10-2002-0087024
Application Number

출원년월일 : 2002년 12월 30일
Date of Application DEC 30, 2002

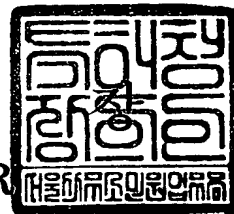
출원인 : 주식회사 디피아이
Applicant(s) DPI CO., LTD.



2003 년 10 월 13 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2002.12.30
【발명의 명칭】	아크릴 변성 폴리에스테르 수지 및 그 제조 방법
【발명의 영문명칭】	ACRYL MODIFIED POLYESTER RESIN AND METHOD OF PREPARING THE SAME
【출원인】	
【명칭】	주식회사 디피아이
【출원인코드】	1-1998-000756-1
【대리인】	
【성명】	박영우
【대리인코드】	9-1998-000230-2
【포괄위임등록번호】	2001-006518-4
【발명자】	
【성명의 국문표기】	박덕민
【성명의 영문표기】	PARK, Deok Min
【주민등록번호】	690226-1629712
【우편번호】	431-729
【주소】	경기도 안양시 동안구 부림동 한가람세경아파트 504-1307
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이주길
【성명의 영문표기】	LEE, Ju Kil
【주민등록번호】	581110-1786219
【우편번호】	463-060
【주소】	경기도 성남시 분당구 이매동 142 선경아파트 601-1002
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	조학제
【성명의 영문표기】	CHO, Hak Ze
【주민등록번호】	610820-1777713



1020020087024

출력 일자: 2003/10/17

【우편번호】 441-838
【주소】 경기도 수원시 권선구 금곡동 66번지 강남아파트 109동 803호
【국적】 KR
【심사청구】 청구
【취지】 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 박영우 (인)
【수수료】
【기본출원료】 20 면 29,000 원
【가산출원료】 2 면 2,000 원
【우선권주장료】 0 건 0 원
【심사청구료】 9 항 397,000 원
【합계】 428,000 원
【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

아크릴 변성 폴리에스테르 수지 및 그 제조방법이 개시되어 있다. 하기 화학식 (I)의 폴리에스테르 수지 중간체에 아크릴 단량체를 중합하여 아크릴 변성 폴리에스테르 수지를 제공한다.



상기 화학식 (I)에서, R은 폴리에스테르 폴리머 잔기, X는 메틸기 또는 카복실기를 의미한다. 용매 내에서 다가 알코올 및 다염기산을 축합반응시켜 폴리에스테르 수지를 제조한다. 상기 폴리에스테르 수지에 불포화 다염기산을 중합시켜 말단에 이중결합을 갖는 상기 화학식 (I)의 폴리에스테르 수지 중간체를 제조한다. 상기 폴리에스테르 수지 중간체를 아크릴 단량체와 중합 반응시켜 아크릴 변성 폴리에스테르 수지를 제조한다. 이와 같이, 이중 결합을 갖는 폴리에스테르 수지 중간체에 아크릴을 중합시킴으로서, 폴리에스테르의 장점 및 아크릴 수지의 장점을 갖는 우수한 물성의 도료 조성물을 제조할 수 있다.

【명세서】

【발명의 명칭】

아크릴 변성 폴리에스테르 수지 및 그 제조 방법{ACRYL MODIFIED POLYESTER RESIN AND METHOD OF PREPARING THE SAME}

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- <1> 본 발명은 아크릴 변성 폴리에스테르 수지 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 가전용 PCM 강판용 도료 조성물로 사용되는 아크릴 변성 폴리에스테르 수지 및 그 제조방법에 관한 것이다.
- <2> PCM 강판용 도료는 우수한 기계적 물성, 화학적 물성 및 효율성을 요구한다. 상기 기계적 물성은 도장 후 유연성 정도를 나타내는 가공성, 도장한 표면 경도의 물성인 연필경도, 하도 도료의 소지 또는 상도와의 밀착성 및 내마찰성 등이고, 상기 화학적 물성은 내산성, 내알칼리성, 내용제성 및 내후성 등이며, 상기 효율성은 작업 속도에 따른 생산성 및 코스트가 좌우되는 작업성 등이다.
- <3> 일반적으로 PCM(Pre-Coated Metal;이하, "PCM"이라 한다.) 강판용 도장 도료로는 아크릴계, 우레탄계, 에폭시계, 폴리에스테르계, 실리콘계, 불소계 및 폴리염화비닐계 수지가 사용되거나, 상기 수지들을 다양하게 변성시켜 조합한 수지들이 사용되었다. 상기 수지를 조성물로 갖는 도료의 대부분은 경화제와 혼합하여 사용되는 열경화성 도료이다.

- <4> 일본특허 평08-196991호 및 평09-241582호에 가공성이 우수한 도료 조성물이 개시되어 있다. 상기 도료 조성물은 PET 수지 또는 아크릴 수지를 주요 구성요소로 사용하고 멜라민 또는 우레탄 가교제를 사용함으로써, 도막경도를 향상시켰으나, 상기 PET 수지는 용제 및 각종 첨가제와의 상용성이 제한적이다. 따라서, 도장 작업시 균일한 외관을 얻을 수 없기 때문에 실제적인 적용이 어려울 뿐만 아니라, 가전용으로 사용하기에는 가공성이 부족하다.
- <5> 따라서, 특수한 도료의 물성을 요구하는 제품 이외에는 상기 폴리에스테르계, 에폭시계 및 우레탄 변성 폴리에스테르계 수지가 주로 사용되었다. 특히, 기계적 물성 및 도장시의 작업성이 뛰어난 폴리에스테르계 수지가 가장 많이 사용된다.
- <6> 일반적으로, 폴리에스테르 수지를 사용한 PCM 강판 도료는 용융 아연도금 강판, 갈바늄 강판, 알루미늄 강판 및 냉간 아연 강판 등과 같은 내식 합금 강판 상에 도장되어 일반 건축용 외장재, 산업용 외장재, 가전용 재료 및 기타 공업용 재료로서 사용되어 왔다. 건축용 외장재로서 폴리에스테르 도료는 자외선, 산성비, 아황산가스 및 건습 등과 같은 반복되는 외부 자연 조건에서 장시간 견딜 수 있는 내구성이 부족하였다.
- <7> 가전용 PCM 강판 도료는 고가공성 및 고경도를 요구한다. 일반적인 가전용 PCM 강판에는 폴리에스테르 수지를 주요 구성요소로 사용하고 가교제로서 멜라민 수지 또는 이소시아네이트 화합물을 포함하고, 경화 촉매, 소포제 및 평활제 등의 첨가제를 소량 포함하는 도료 조성물이 널리 사용되었다. 그러나, 상기 도료 조성물은 상기 도료 조성물을 강판에 도장한 후, 가공할 때 크랙(crack)이 발생하지 않

도록 가공성을 부여하기 위해 유리 전이온도(Tg)가 낮은 선형 구조의 폴리에스테르 수지를 사용하였다. 상기 선형 폴리에스테르 수지는 전자재용 PCM 강판 도료보다 분자량이 크고 수산기 값이 작으므로 용제와의 상용성이 낮다. 즉, 상기 선형 폴리에스테르 수지를 사용하는 경우에는 상기 강판에 도장된 도막의 가공성은 양호하지만, 상기 도막의 경도가 저하된다. 따라서, 상기 강판을 가공하거나 운반하게되면, 강판끼리 서로 접촉하거나, 작업자의 수작업에 의해 도막표면이 손상되는 불량 발생한다.

<8> 또한, 낮은 상용성으로 인해, 상기 선형 폴리에스테르 수지를 포함하는 도료 조성물은 저장 중에 현탁액으로 변하거나, 겨울철과 같은 동절기에는 용제 및 수지간의 층 분리가 발생하며, 침전물 등이 형성된다. 따라서, 상기 선형 폴리에스테르 수지를 도료로 응용할 때, 도료 중의 안료가 침강하고, 저장성이 저하되며, 도료 도장 후 광택 및 선영성의 저하 등을 수반하여 도료의 표면 상태가 거칠어지게 된다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<9> 따라서, 본 발명의 제1목적은 화학적 및 물리적으로 안정한 도료 조성물로 사용할 수 있는 아크릴 변성 폴리에스테르 수지를 제공하는데 있다.

<10> 본 발명의 제2목적은 화학적 및 물리적으로 안정한 도료 조성물로 사용할 수 있는 아크릴 변성 폴리에스테르 수지의 제조방법을 제공하는데 있다.

【발명의 구성 및 작용】

<11> 상기 제1 목적을 달성하기 위하여 본 발명은, 하기 화학식 (I)의 폴리에스테르 수지 중간체에 아크릴 단량체를 중합한 아크릴 변성 폴리에스테르 수지를 제공한다.

<12>
$$\text{R-CH}_2\text{-O-CO-CHCH-X} \quad \text{---} \quad \text{(I)}$$

- <13> 상기 화학식 (I)에서, R은 폴리에스테르 폴리머 잔기, X는 메틸기 또는 카복실기를 의미한다.
- <14> 상기 제2목적은 달성하기 위하여 본 발명에서는, 용매 내에서 다가 알코올 및 다염기산을 축합반응시켜 폴리에스테르 수지를 제조하고, 상기 폴리에스테르 수지에 불포화 다염기산을 중합시켜 말단에 이중결합을 갖는 상기 화학식 (I)의 폴리에스테르 수지 중간체를 제조한 후, 상기 폴리에스테르 수지 중간체를 아크릴 단량체와 중합 반응시켜 아크릴 변성 폴리에스테르 수지의 제조방법을 제공한다.
- <15> 이와 같이, 이중 결합을 갖는 폴리에스테르 수지 중간체에 아크릴을 중합시킴으로서, 폴리에스테르의 부착성, 내용제성, 광택, 유연성 및 내충격성 등의 물성과 아크릴 수지의 내후성, 건조성, 내약품성, 경도 및 용제 상용성 등의 물성이 상호 보완된 우수한 물성을 갖는 도료 조성물을 제조할 수 있다. 따라서, 가전용 PCM 강판 상도용 도장 도료에 적용할 수 있다.
- <16> 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- <17> 우선, 하기 화학식 (I)의 폴리에스테르 수지 중간체에 아크릴 단량체를 중합한 아크릴 변성 폴리에스테르 수지를 설명한다.
- <18>
$$R-CH_2-O-CO-CHCH-X \quad \text{---} \quad (I)$$
- <19> 상기 화학식 (I)에서, R은 폴리에스테르 폴리머 잔기, X는 메틸기 또는 카복실기를 의미한다.
- <20> 상기 폴리에스테르 수지 중간체의 평균 분자량이 약 1500 미만인 경우에는 부착성, 내충격성 및 유연성 등이 저하되고, 약 15000을 초과하는 경우에는 점도가 과도하게 증가하여 작업성이 저하되므로 연속적인 공정에 적용하기에 부적절하다. 따라서, 상기 폴리에스테르 수지 중

간체의 평균 분자량은 약 1500 내지 15000으로 하는 것이 바람직하다. 상기 폴리에스테르 수지 중간체의 산값이 약 3 mgKOH/g 미만인 경우에는 아크릴 모노머의 변성율이 저하되어 최종 수지의 외관이 불량해질 수 있고, 산값이 약 30 mgKOH/g 을 초과하는 경우에는 수지의 내수성 및 내화학성이 저하될 수 있다. 따라서, 상기 폴리에스테르 수지 중간체의 산값은 약 3 내지 30 mgKOH/g으로 조절하는 것이 바람직하다. 상기 폴리에스테르 수지 중간체의 수산기값이 약 1 mgKOH/g 미만이면 본 발명의 도료 조성물의 도막 경도가 떨어지고, 약 20 mgKOH/g을 초과하면, 도막의 가공성이 저하될 수 있다. 따라서, 상기 폴리에스테르 수지 중간체의 수산기값은 약 1 내지 20 mgKOH/g 인 것이 바람직하다.

<21> 본 발명에 사용되는 아크릴 단량체는 유리전이온도(Tg)가 약 50℃ 미만이면 도막 경도가 저하되고, 약 80℃를 초과하면 하도와의 부착성이 저하되어 도료 작업성이 급격히 나빠질 수 있다. 따라서, 상기 아크릴 단량체의 유리전이온도는 약 50 내지 80℃인 것이 바람직하다. 상기 아크릴 단량체는 전체 아크릴 단량체 중량에 대해 상기 아크릴 단량체에 포함된 수산기값이 약 0.5 중량% 미만이거나, 약 10 중량%를 초과하면 본 발명의 도료 조성물의 경화반응이 불균일하다. 따라서, 수산기 함량이 약 0.5 내지 10 중량%인 것이 바람직하다. 상기 아크릴 단량체로는 스티렌, 아크릴로니트릴, 아크릴이미드, 디아세톤아크릴이미드, 메틸아크릴레이트, 부틸 메타아크릴레이트, 라우릴메타아크릴레이트, 아크릴산, 메틸메타아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 에틸메타아크릴레이트, 글리시딜메타아크릴레이트, 2-하이드록시에틸메타아크릴레이트, 2-하이드록시에틸아크릴레이트 및 하이드록시프로필아크릴레이트 등 중에서 하나 이상 선택하여 사용할 수 있다. 상기 아크릴 단량체는 약 80 내지 140℃의 온도에서 라디칼 반응할 수 있다.

- <22> 상기 아크릴 단량체는 본 발명의 도료 조성물의 내약품성, 경도 및 광택 등을 향상시키고, 용제와의 상용성을 향상시켜 수지의 결정성을 최소화시킬 수 있다.
- <23> 본 발명에 의한 아크릴 변성 폴리에스테르를 제조하기 위해, 용매 내에서 다가 알코올 및 다염기산을 축합반응시켜 폴리에스테르 수지를 제조하고, 상기 폴리에스테르 수지에 불포화 다염기산을 중합시켜 말단에 이중결합을 갖는 하기 화학식(I)의 폴리에스테르 수지 중간체를 제조한 후, 상기 폴리에스테르 수지 중간체를 아크릴 단량체와 중합 반응시킨다.
- <24>
$$R-CH_2-O-CO-CHCH-X \quad \text{---} \quad (I)$$
- <25> 상기 화학식 (I)에서, R은 폴리에스테르 폴리머 잔기, X는 메틸기 또는 카복실기를 의미한다.
- <26> 상기 용매로는 고비점의 방향족 용매인 K-100((주)SK사), K-150((주)SK사), 사이클로헥산온 및 이소포론 등을 사용할 수 있다.
- <27> 본 발명에 사용되는 다가 알코올로는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,4-부틸렌 글리콜, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 네오펜틸 글리콜, 2-메틸-1,3-프로판디올, 사이클로헥산디메틸올 및 트리메틸펜탄디올 등으로 이루어진 그룹에서 적어도 하나 이상을 선택하여 사용할 수 있다.
- <28> 또한, 본 발명에 사용되는 다염기산으로는 무수 프탈산, 테트라하이드로 프탈릭 안하이드라이드, 헥사하이드로 프탈릭 안하이드라이드, 이소프탈산, 테레프탈릭엑시드, 아디프산, 아젤라익산, 세바스산 및 사이클로헥산디엑시드 등으로 이루어진 그룹에서 적어도 하나 이상을 선택하여 사용할 수 있다.

- <29> 본 발명에 사용되는 불포화 다염기산은 상기 폴리에스테르 수지에 포함된 수산기를 기준으로 약 30 당량% 미만인 경우에는 후속에서 진행되는 아크릴 중합 반응시 상용성이 저하되고, 약 100 당량%를 초과하는 경우에는 유리되는 산에 의해서 도막의 내화학적 및 기계적 물성이 저하될 수 있다. 따라서, 약 30 내지 100 당량%의 비율로 사용하는 것이 바람직하다. 상기 불포화 다염기산으로는 말레익산, 말레익안하이드라이드, 푸마릭산, 이타코닉산 및 이타코닉안하이드라이드 등을 사용할 수 있다.
- <30> 상기 폴리에스테르 수지 중간체는 상기 폴리에스테르 수지 중간체를 제조한 단계에 있어서, 전체 결과물 중에 약 30 중량% 미만이면, 최종 수지의 고형분이 너무 낮아져서 도료의 분산 작업성 및 안정성이 저하되고, 약 80 중량%를 초과하면 높은 점도로 인해 2차 아크릴 변성시 반응이 불안정하며 작업성이 저하될 수 있다. 따라서, 약 30 내지 80 중량% 인 것이 바람직하다.
- <31> 상기 폴리에스테르 수지 중간체 약 100 중량부 및 아크릴 단량체(monomer) 약 5 내지 100 중량부를 중합 반응시켜 아크릴 변성 폴리에스테르 수지를 제조한다.
- <32> 바람직하게는, 상기 아크릴 단량체는 변성시 반응 개시제와 함께 제공된다. 상기 반응 개시제로는 이소부틸퍼옥사이드, 터셔리-부틸퍼옥시네오데카노에이트, 옥타노닐퍼옥사이드, 벤조일퍼옥사이드, 아세틸퍼옥사이드, 디터셔리-부틸퍼옥사이드, 아조이소부티로니트릴 및 터셔리-부틸퍼옥시라우레이트 등을 사용할 수 있다.
- <33> 상기 폴리에스테르 수지 중간체를 아크릴 단량체로 중합할 때, 상기 폴리에스테르 수지 중간체를 기준으로 아크릴 단량체의 양이 약 5 중량부 미만인 경우에는 변성이 도료 조성물로서 역할을 수행하기에 충분하지 않으며, 약 100 중량부를 초과하는 경우에는 도막의 가공성이

저하된다. 따라서, 상기 아크릴 단량체는 폴리에스테르 수지 중간체 고형분 100 중량부에 대하여 약 5 내지 100 중량부를 사용하는 것이 바람직하다.

<34> 이하, 본 발명의 실시예에 의해 더욱 상세히 설명한다.

<35> 실시예 1

<36> 용량이 5ℓ 인 4구 플라스크에 온도계, 응축기, 교반기, 수분제거용 콘덴서, 가열장치 및 변속 교반장치를 부착하였다. 상기 플라스크에 약 855 중량부의 네오펜틸글리콜, 약 410 중량부의 1,6-헥산디올, 약 975 중량부의 이소프탈산, 약 720 중량부의 아디프산을 혼합하여 넣고 크실렌을 용매로 하여 약 235℃에서 환류하면서 축합 반응시켰다. 산값이 약 10 mgKOH/g 이하이고, 25℃에서 가드너 버블 점도가 S 내지 Y가 되면 약 150℃로 냉각시켰다. 희석제로서 약 1671 중량부의 방향족 용매인 K-150((주)SK사)을 넣어 용매를 포함한 전체 혼합물을 기준으로 폴리에스테르 수지가 약 60 중량%로 되도록 조정하였다.

<37> 온도계, 응축기, 교반기, 수분제거용 콘덴서, 가열장치 및 변속 교반장치가 설치된 용량이 2ℓ 인 4구 플라스크에 상기 폴리에스테르 수지를 약 1000 중량부, 말레익안하이드라이드를 약 20 중량부 및 2-에톡시 에틸아세테이트를 약 13 중량부 넣고 약 150℃에서 약 3시간동안 반응시켰다. 상기 반응에 의해 제조된 폴리에스테르 수지 중간체는 가드너 버블 점도가 X 내지 Z2이고, 산값이 약 15 mgKOH/g이며, 전체 혼합물을 기준으로 약 60 중량%인 것으로서 수지 말단에 이중결합을 갖는 것이었다. 상기 합성 수지의 수산기값은 약 13 mgKOH/g이며 평균 분자량은 약 8600이다.

<38> 상기 폴리에스테르 수지 중간체 약 1000 중량부에 스티렌 약 60 중량부, 메틸메타아크릴레이트 약 48 중량부, 부틸아크릴레이트 약 12 중량부, 벤조일퍼옥사이드 약 3 중량부 및 방향

족 용매로서 K-150((주)SK사) 약 82 중량부의 혼합물을 약 140℃에서 3시간동안 적하 투입하였다. 약 150℃에서 약 8시간 동안 반응시켜, 가드너 버블 점도가 X 내지 Z2이고, 반응물 총량을 기준으로 약 60 중량%의 아크릴 변성 폴리에스테르 수지를 제조하였다.

<39> 실시예 2

<40> 용량이 5ℓ 인 4구 플라스크에 온도계, 응축기, 교반기, 수분제거용 콘덴서, 가열장치 및 변속 교반장치를 부착하였다. 상기 플라스크에 약 855 중량부의 네오펜틸글리콜, 약 410 중량부의 1,6-헥산디올, 약 975 중량부의 이소프탈산, 약 720 중량부의 아디프산을 혼합하여 넣고 크실렌을 용매로 하여 약 235℃에서 환류하면서 축합 반응시켰다. 산값이 약 10 mgKOH/g 이하이고, 25℃에서 가드너 버블 점도가 S 내지 Y가 되면 약 150℃로 냉각시켰다. 희석제로서 약 1671 중량부의 방향족 용매인 K-150((주)SK사)을 넣어 혼합물 총량에 대해 폴리에스테르 수지가 약 60 중량%되도록 조정하였다.

<41> 온도계, 응축기, 교반기, 수분제거용 콘덴서, 가열장치 및 변속 교반장치가 설치된 용량이 2ℓ 인 4구 플라스크에 상기 폴리에스테르 수지 약 1000 중량부, 말레익안하이드라이드 약 20 중량부 및 2-에톡시 에틸아세테이트 약 13 중량부를 넣고 약 150℃에서 약 3시간동안 반응시켰다. 상기 반응에 의한 폴리에스테르 수지 중간체는 가드너 버블 점도가 X 내지 Z2이고, 산값이 15 mgKOH/g이며, 전체 혼합물을 기준으로 약 60 중량%이며 수지 말단에 이중결합을 갖는 것이었다. 상기 합성 수지의 수산기값은 약 13 mgKOH/g이며 평균 분자량은 약 8600이다.

<42> 상기 폴리에스테르 수지 중간체 약 1000 중량부에 스티렌 약 45 중량부, 메틸메타아크릴레이트 약 50 중량부, 부틸아크릴레이트 약 10 중량부, 하이드록시에틸메타아크릴레이트 약 15 중량부, 벤조일퍼옥사이드 약 3 중량부 및 방향족 용매로서 K-150((주)SK사) 약 82 중량부의 혼합물을 약 140℃에서 3시간동안 적하 투입하였다. 약 150℃에서 약 8시간 동안 반응시켜 가

드너 버블 점도가 X 내지 Z2이고, 전체 생성물을 기준으로 약 60 중량%의 아크릴 변성 폴리에스테르 수지를 제조하였다.

<43> 실시예 3

<44> 온도계, 응축기, 교반기, 수분제거용 콘덴서, 가열장치 및 변속 교반장치를 부착된 용량이 5ℓ 인 4구 플라스크에 약 1303 중량부의 네오펜틸글리콜, 약 76 중량부의 트리메틸올프로판, 약 1050 중량부의 이소프탈산, 약 235 중량부의 아디프산 및 약 600 중량부의 무수 프탈산을 혼합하였다. 상기 혼합물을 크실렌을 용매로 하여 약 235℃에서 환류하면서 축합 반응시켜 가드너 버블 점도가 T 내지 Z이고, 전체 혼합물 총량을 기준으로 약 60 중량%이고, 산값이 약 5 mgKOH/g으로 되도록 폴리에스테르 수지를 제조하였다.

<45> 용량이 2ℓ 인 4구 플라스크에 상기 폴리에스테르 수지 약 1000 중량부, 말레익안하이드라이드 약 27 중량부 및 2-에톡시 에틸아세테이트 약 18 중량부를 넣고 약 150℃에서 약 3시간 동안 반응시켰다. 상기 반응에 의해 제조된 폴리에스테르 수지 중간체는 가드너 버블 점도가 X 내지 Z2이고, 산값이 약 20 mgKOH/g이며, 전체 혼합물 총량을 기준으로 약 60 중량%이고, 수지 말단에 이중결합을 갖는 것이었다. 상기 합성 수지의 수산기값은 약 18 mgKOH/g이며 평균 분자량은 약 8500이다.

<46> 상기 폴리에스테르 수지 중간체 약 1000 중량부에 스티렌 약 72 중량부, 메틸메타아크릴레이트 약 58 중량부, 부틸아크릴레이트 약 20 중량부, 벤조일퍼옥사이드 약 4 중량부 및 방향족 용매로서 K-150((주)SK사) 약 103 중량부의 혼합물을 약 140℃에서 약 3시간 동안 적하 투입하였다. 약 150℃에서 약 8시간 동안 반응시켜, 가드너 버블 점도가 Y 내지 Z3이고, 전체 혼합물 총량을 기준으로 약 60 중량%의 아크릴 변성 폴리에스테르 수지를 제조하였다.

<47> 실시예 4

<48> 온도계, 응축기, 교반기, 수분제거용 콘덴서, 가열장치 및 변속 교반장치를 부착된 용량이 5ℓ인 4구 플라스크에 약 1303 중량부의 네오펜틸글리콜, 약 76 중량부의 트리메틸올프로판, 약 1050 중량부의 이소프탈산, 약 235 중량부의 아디프산 및 약 600 중량부의 무수 프탈산을 혼합하였다. 상기 혼합물을 크실렌을 용매로 하여 약 235℃에서 환류하면서 축합 반응시켜 가드너 버블 점도가 T 내지 Z이고, 전체 혼합물 총량을 기준으로 약 60 중량%이고, 산값이 약 5 mgKOH/g으로 되도록 폴리에스테르 수지를 제조하였다.

<49> 용량이 2ℓ인 4구 플라스크에 상기 폴리에스테르 수지 약 1000 중량부, 말레익안하이드라이드 약 27 중량부 및 2-에톡시 에틸아세테이트 약 18 중량부를 넣고 약 150℃에서 약 3시간 동안 반응시켰다. 상기 반응에 의해 제조된 폴리에스테르 수지 중간체는 가드너 버블 점도가 X 내지 Z2이고, 산값이 약 20 mgKOH/g이며, 전체 혼합물 총량을 기준으로 약 60 중량%이고, 수지 말단에 이중결합을 갖는 것이었다. 상기 합성 수지의 수산기값은 약 18 mgKOH/g이며 평균 분자량은 약 8500이다

<50> 상기 폴리에스테르 수지 중간체 약 1000 중량부에 스티렌 약 50 중량부, 메틸메타아크릴레이트 약 50 중량부, 부틸아크릴레이트 약 10 중량부, 하이드록시프로필아크릴레이트 약 10 중량부, 벤조일퍼옥사이드 약 3 중량부 및 방향족 용매로서 K-150((주)SK사) 약 82 중량부의 혼합물을 약 140℃에서 약 3시간 동안 적하 투입하였다. 약 150℃에서 약 8시간 동안 반응시켜, 가드너 버블 점도가 Y 내지 Z2이고, 전체 혼합물을 기준으로 약 60 중량%의 아크릴 변성 폴리에스테르 수지를 제조하였다.

<51> 비교예 1

<52> 용량이 5 l 인 4구 플라스크에 온도계, 응축기, 교반기, 수분제거용 콘덴서, 가열장치 및 변속 교반장치를 부착하였다. 상기 플라스크에 약 825 중량부의 네오펜틸글리콜, 약 510 중량부의 1,6-헥산디올, 약 1745 중량부의 이소프탈산 및 약 205 중량부의 아디프산을 혼합하여 넣고 크실렌을 용매로 하여 약 235℃에서 환류하면서 축합 반응시켰다. 가드너 버블 점도가 Z 내지 Z3이고, 전체 혼합물을 기준으로 약 60중량%이며, 산값이 약 5 mgKOH/g인 폴리에스테르 수지를 제조하였다. 상기 합성 수지의 수산기값은 약 18 mgKOH/g이며 평균 분자량은 약 12600이다.

<53> 실험예 1

<54> 상기 실시예 1에서 수득한 열경화성 변성 폴리에스테르 수지 약 500 중량부 및 티타늄디옥사이드 약 200 중량부를 혼합하여 미니모터밀로 분사시킴으로서 입도를 7로 조절하였다. 약 30 중량부의 헥사메틸렌메톡시멜라민, 약 150 중량부의 방향족 용매로서 K-150((주)SK사), 약 100 중량부의 2-에톡시에틸아세테이트 및 약 1 중량부의 p-톨루엔술폰산 촉매를 첨가하여 도료를 제조하였다.

<55> 실험예 2

<56> 상기 실시예 2에서 수득한 열경화성 변성 폴리에스테르 수지 약 500 중량부 및 티타늄디옥사이드 약 200 중량부를 혼합하여 미니모터밀로 분사시킴으로서 입도를 7로 조절하였다. 약 30 중량부의 헥사메틸렌메톡시멜라민, 약 150 중량부의 방향족 용매로서 K-150((주)SK사), 약 100 중량부의 2-에톡시에틸아세테이트 및 약 1 중량부의 p-톨루엔술폰산 촉매를 첨가하여 도료를 제조하였다.

<57> 실험예 3

<58> 상기 실시예 3에서 수득한 열경화성 변성 폴리에스테르 수지 약 500 중량부 및 티타늄디옥사이드 약 200 중량부를 혼합하여 미니모터밀로 분사시킴으로서 입도를 7로 조절하였다. 약 30 중량부의 헥사메틸렌테트라민, 약 150 중량부의 방향족 용매로서 K-150((주)SK사), 약 100 중량부의 2-에톡시에틸아세테이트 및 약 1 중량부의 p-톨루엔술폰산 촉매를 첨가하여 도료를 제조하였다.

<59> 실험예 4

<60> 상기 실시예 4에서 수득한 열경화성 변성 폴리에스테르 수지 약 500 중량부 및 티타늄디옥사이드 약 200 중량부를 혼합하여 미니모터밀로 분사시킴으로서 입도를 7로 조절하였다. 약 30 중량부의 헥사메틸렌테트라민, 약 150 중량부의 방향족 용매로서 K-150((주)SK사), 약 100 중량부의 2-에톡시에틸아세테이트 및 약 1 중량부의 p-톨루엔술폰산 촉매를 첨가하여 도료를 제조하였다.

<61> 비교실험예 1

<62> 상기 비교예 1에서 수득한 폴리에스테르 수지 약 500 중량부 및 티타늄디옥사이드 약 200 중량부를 혼합하여 미니모터밀로 분사시킴으로서 입도를 7로 조절하였다. 약 30 중량부의 헥사메틸렌테트라민, 약 150 중량부의 방향족 용매로서 K-150((주)SK사), 약 100 중량부의 2-에톡시에틸아세테이트 및 약 1 중량부의 p-톨루엔술폰산 촉매를 첨가하여 도료를 제조하였다.

<63> 도료 성능 시험

<64> 인산아연 처리된 강판을 소지로 사용하여 상기 소지 상에 하도를 도장하고, 상기 실험에 1 내지 4 및 비교실험예 1에 의해 제조된 도료를 상도로 도장하였다. 상기 상도 도막의 두께는 약 15 μ m이며 소지가 받는 표면온도는 약 232℃ \pm 5였다.

<65> 1. 광택

<66> ASTM-D-523(미국재료시험협회규격(American Society for Testing and Materials)에서 정한 비금속 물질이 반사하는 광택을 측정하는 기준)에 의해 측정하였다.

<67> 2. MEK Rubbing성

<68> NCCA-II-18(National Coil Coaters Association에서 정한 용매 저항에 대한 평가 사양)에 의해 측정하였다.

<69> 3. 가공성

<70> NCCA-II-19(National Coil Coaters Association에서 정한 "T" 밴드 시험법)에 의해 측정하였다.

<71> 4. 연필 경도

<72> NCCA-II-12(National Coil Coaters Association에서 정한 상대적인 연필 경도 평가 사양)에 의해 측정하였다.

<73> 5. C.E.T

<74> NCCA-II-20(National Coil Coaters Association에서 정한 소지 부착성 시험법)에 의해 측정하였다.

<75> 6. 내 산성 및 내 알칼리성

<76> ASTM-D-1308(미국재료시험협회규격(American Society for Testing and Materials)에서 정한 유기물질의 마감재 상에 사용되는 가정용 화학약품에 대한 국제 기준)에 의해 측정하였다

<77> 7. 내 비등수성

<78> 도막이 형성된 소지를 끓는 물에 24시간 동안 침적한 후, 도막의 변화정도를 육안으로 판별하였다.

<79> 8. 선영성

<80> PDG METER를 이용하여 표시된 눈금으로 식별하였다.

<81> 9. 밀착성

<82> 소지 또는 상도와 밀착되는 정도를 측정하는 항목으로서 동전을 이용하여 도막에 대해 동일한 힘으로 눌러 긁는다. 이때, 소지 또는 상도로부터 도막이 떨어져 나가는 정도를 육안으로 판별하였다.

<83> 10. 저장성

<84> 밀폐된 500ml 비이커에 수지 및 도료를 각각 500g 씩 넣고 약 5℃에서 한달 동안 관찰하였다. 수지의 경우에는 수지의 색상 변화 및 용제와의 상용성 저하에 따른 층분리 상태 등을 관찰하였고, 도료의 경우에는 안료와의 층분리 및 용제와의 층분리, 색응집 및 색분리 등을 육안으로 관찰하였다.

<85>

【표 1】

도료조성	실험예1	실험예2	실험예3	실험예4	비교실험예1
광택(60°)	90	88	92	90	88
선영성	0.90	0.88	0.92	0.90	0.67
MEK Rubbing	100이상	100이상	100이상	100이상	100이상
가공성	0T	1T	0T	1T	0T
연필경도	F	F	F	H	B
C.E.T	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
내산성	양호	양호	양호	양호	양호
내알칼리성	양호	양호	양호	양호	불량
내비등수성	양호	양호	양호	양호	양호
수지저장성	양호	양호	양호	양호	약간현탁
도료저장성	양호	양호	양호	양호	침강
도막의 외관	◎	◎	◎	◎	△
하도 밀착성	◎	○	◎	○	○

<86> ◎는 매우 양호, ○는 양호, △는 보통 그리고 X는 불량을 의미한다.

<87> 표 1을 참조하면, 본 발명의 실시예 1 내지 4의 방법으로 제조한 도료 조성물을 이용하여 형성한 도막이 선영성, 내알칼리성, 수지저장성 및 도료 저장성 항목에서 종래의 비교예 1의 방법으로 제조한 도료보다 우수한 성능을 나타내었다. 가공성과 연필경도 항목은 상반되는 물성으로 비교예 1의 경우는 가공성에서는 우수한 성능을 보였지만 연필 경도가 크게 떨어지는 결과를 나타내었다. 반면에 본 발명의 실시예 1 내지 4의 경우는 가공성과 경도가 동시에 우수한 성능을 나타내었음을 알 수 있다. 도막의 외관은 아크릴을 변성한 본 발명의 실시예들이 비교실험예 1에 의한 도막보다 양호하였으며 하도 밀착성에 있어서는 비교실험예1 및 실험예 1 내지 4 모두 우수한 상태를 나타내었으며, 특히, 실험예 1 및 3에서 매우 우수한 상태를 나타내었다.

【발명의 효과】

- <88> 상술한 바와 같이 본 발명에 의하면, 수지 말단에 이중결합을 갖는 폴리에스테르 수지 중간체 및 아크릴 단량체를 공중합시킴으로써 아크릴 변성 폴리에스테르 수지를 제조할 수 있다.
- <89> 상기 아크릴 변성 폴리에스테르 수지를 이용하여 도료 및 상기 도료를 이용한 도막을 형성함으로써 우수한 기계적 물성 및 내화학적 물성을 유지하면서 용제와의 상용성을 높여 수지 및 도료의 저장성을 향상시키고 도료의 광택, 선영성 및 도막의 미려한 외관을 향상시킨다.
- <90> 이와 같이 물리화학적으로 우수한 도료를 제조함으로써, 가전용 PCM 강판에 우수한 특성을 유지하면서도 안정적으로 도막을 형성할 수 있다.
- <91> 상술한 바와 같이, 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만 해당 기술 분야의 숙련된 당업자라면 하기의 특허 청구의 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

하기 화학식 (I)로 표시되는 폴리에스테르 수지 중간체에 아크릴 단량체를 중합한 아크릴 변성 폴리에스테르 수지.



(상기 화학식 (I)에서, R은 폴리에스테르 폴리머 잔기, X는 메틸기 또는 카복실기를 의미한다)

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 폴리에스테르 수지 중간체는 평균 분자량이 1500 내지 15000이고, 수산기값은 1 내지 20 mgKOH/g이며, 산값은 3 내지 30 mgKOH/g 인 것을 특징으로 하는 아크릴 변성 폴리에스테르 수지.

【청구항 3】

제1항에 있어서, 상기 아크릴 단량체는 스티렌, 아크릴로니트릴, 아크릴이미드, 디아세톤아크릴이미드, 메틸아크릴레이트, 부틸메타아크릴레이트, 라우릴메타아크릴레이트, 아크릴산, 메틸메타아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 에틸메타아크릴레이트, 글리시딜메타아크릴레이트, 2-하이드록시에틸메타아크릴레이트, 2-하이드록시에틸아크릴레이트 및 하이드록시프로필아크릴레이트로 이루어진 그룹 중에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 아크릴 변성 폴리에스테르 수지.

【청구항 4】

제1항에 있어서, 상기 아크릴 단량체는 80 내지 140℃에서 라디칼 반응하는 것을 특징으로 하는 것을 특징으로 하는 아크릴 변성 폴리에스테르 수지.

【청구항 5】

i) 용매 내에서 다가 알코올 및 다염기산을 축합반응시켜 폴리에스테르 수지를 제조하는 단계;

ii) 상기 폴리에스테르 수지에 불포화 다염기산을 중합시켜 말단에 이중결합을 갖는 하기 화학식 (I)의 폴리에스테르 수지 중간체를 제조하는 단계; 및



(상기 화학식 (I)에서, R은 폴리에스테르 폴리머 잔기, X는 메틸기 또는 카복실기를 의미한다)

iii) 상기 폴리에스테르 수지 중간체를 아크릴 단량체와 중합 반응시켜 아크릴 변성 폴리에스테르 수지를 제조하는 단계를 포함하는 아크릴 변성 폴리에스테르 수지 제조방법.

【청구항 6】

제5항에 있어서, 상기 폴리에스테르 수지 중간체는 평균 분자량이 1500 내지 15000이고, 상기 ii) 단계의 결과물 총량 중, 30 내지 80 중량%이며, 수산기값은 1 내지 20 mgKOH/g이고 산값은 3 내지 30 mgKOH/g인 것을 특징으로 하는 아크릴 변성 폴리에스테르 수지 제조방법.

【청구항 7】

제5항에 있어서, 상기 아크릴 단량체는 이소부틸퍼옥사이드, 터셔리-부틸퍼옥시네오데카노에이트, 옥타노닐퍼옥사이드, 벤조일퍼옥사이드, 아세틸퍼옥사이드, 디터셔리-부틸퍼옥사이드

드, 아조이소부티로니트릴 및 터셔리-부틸퍼옥시라우레이트로 이루어진 그룹 중에서 선택된 적어도 어느 하나의 개시제와 함께 첨가되어 공중합에 참여하는 것을 특징으로 하는 아크릴 변성 폴리에스테르 수지 제조방법.

【청구항 8】

제5항에 있어서, 상기 폴리에스테르 수지 중간체 100 중량부에 대해 상기 아크릴 단량체를 5 내지 100 중량부 공중합시키는 것을 특징으로 하는 아크릴 변성 폴리에스테르 수지 제조방법.

【청구항 9】

제5항에 있어서, 상기 다가 알코올은 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,4-부틸렌 글리콜, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 네오펜틸 글리콜, 메틸프로판디올, 사이클로헥산디메틸올 및 트리메틸펜탄디올로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 어느 하나이고,

상기 다염기산은 무수 프탈산, 테트라하이드로 프탈릭 안하이드라이드, 헥사하이드로 프탈릭 안하이드라이드, 이소프탈산, 테레프탈릭엑시드, 아디프산, 아젤라익산, 세바스산 및 사이클로헥산디엑시드로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 어느 하나이고,

상기 불포화 다염기산은 말레익엑시드, 말레익안하이드라이드, 프마릭엑시드, 이타코닉 엑시드, 이타코닉안하이드라이드 으로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 하는 아크릴 변성 폴리에스테르 수지 제조방법.